

BEST AVAILABLE COPY**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 06-258869

(43)Date of publication of application : 16.09.1994

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 05-047961

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 09.03.1993

(72)Inventor : SAKURAI HIROKO

(54) TONER AND ITS MANUFACTURE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To easily reduce toner particle diameters and to enhance fixability by forming an oily liquid mixture composed essentially of a resin having cross-linkable parts and its cross-linking agent and a colorant and introducing it into an aqueous medium to emulsify the particles and separating them from the aqueous medium to drying the particles.

CONSTITUTION: The toner is prepared through the manufacturing processes comprising the first process of mixing the resin having the cross-linkable parts, its cross-linking agent, the colorant, and additives in a solvent, the second process of introducing the mixture into water to emulsify the particles, the third process of treating them with an acid or a base, and the fourth process of separating them from the aqueous medium and drying them to obtain the dry toner powder. In the third process, separation of the toner particles from the aqueous medium is made easy and permitted to proceed smoothly to the following process by treating them with the acid or the base.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Resin (A) with a cross-linking part, and the toner characterized by containing the cross linking agent (B) and a coloring agent (C) as an indispensable component.

[Claim 2] The toner according to claim 1 whose above mentioned resin (A) is self-water-dispersion resin.

[Claim 3] the acid radical with which said resin (A) carried out was neutralized, or the 3rd class amino group -- 4-300mg per 100g of resin solid content -- the equivalent -- a rate -- with, the toner according to claim 1 which is what it has.

[Claim 4] The toner according to claim 1, 2, or 3 whose cross linking agent (B) which the above mentioned resin (A) has a carboxyl group, and moreover described above as said cross-linking part is an epoxy resin or melamine resin.

[Claim 5] The toner according to claim 1, 2, or 3 whose cross linking agent (B) which the above mentioned resin (A) combines and has a carboxyl group and a hydroxyl group as said cross-linking part, or combines and has the 3rd class amino group and a hydroxyl group, and moreover described above is block isocyanate or melamine resin.

[Claim 6] The toner according to claim 3, 4, or 5 whose above mentioned resin (A) is vinyl system resin or polyester system resin.

[Claim 7] The toner according to claim 6 whose above mentioned content of a cross linking agent (B) is 5 - 20 % of the weight to the solid content of the above mentioned resin (A).

[Claim 8] The manufacture approach of a toner which first carries out phase inversion emulsification of the liquefied mixture of the shape of an oil which comes to contain resin (A) with a cross-linking part, and the cross linking agent (B) and a coloring agent (C) as an indispensable component, is make to generate a particle in a water medium, subsequently separates the particle obtain in this way out of a water medium, and is characterize by make it dry.

[Claim 9] First carry out phase inversion emulsification of the liquefied mixture of the shape of an oil which comes to contain resin (A) with a cross-linking part, and the cross linking agent (B) and a coloring agent (C) as an indispensable component, and a particle is made to generate in a water medium. Subsequently The manufacture approach of a toner which carries out neutralization processing in an acid or a base, separates the particle obtained in this way after [appropriate] and out of a water medium, and is characterized by making it dry.

[Claim 10] The manufacture approach according to claim 8 or 9 that the above mentioned resin (A) is self-water-dispersion resin.

[Claim 11] the acid radical with which said resin (A) carried out was neutralized, or the 3rd class amino group - 4-300mg per 100g of resin solid content -- the equivalent -- a rate -- with, the manufacture approach according to claim 8 or 9 which is what it has.

[Claim 12] The manufacture approach according to claim 8, 9, 10, or 11 that the cross linking agent (B) which the above mentioned resin (A) has only a carboxyl group, and moreover described above as said cross-linking part is an epoxy resin or melamine resin.

[Claim 13] The manufacture approach according to claim 8, 9, 10, or 11 that the cross linking agent (B) which the above mentioned resin (A) combines and has a carboxyl group and a hydroxyl group as said cross-linking part, or combines and has the 3rd class amino group and a hydroxyl group, and moreover described above is block isocyanate or melamine resin.

[Claim 14] The manufacture approach according to claim 11, 12, or 13 that the above mentioned resin (A) is vinyl system resin or polyester system resin.

[Claim 15] The manufacture approach according to claim 14 that the above mentioned content of a cross linking agent (B) is 5 - 20 % of the weight to the solid content of the above mentioned resin (A).

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention is made new, and a useful toner and the toner concerned make it new, and it relates to the useful manufacture approach. Furthermore, it divides and this invention relates to the toner used in order [containing the resin which has a cross-linking part, its cross linking agent, and a coloring agent] to develop an electrostatic latent image, and its manufacture approach at a detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] For the toner for electrostatic printing, fixable is mentioned as one of the properties needed. In many cases, as a fixation method of the image in an electrostatic printing system, there is a motion which uses low energy-ization of a copy system as a drawing wax by making fixation temperature lower in recent years from the place which uses the heat fixation method.

[0003] however, only by saying [lowering the thermofusion viscosity of the binder resin for toners], the problem that an offset phenomenon will occur arises and it improvement-izes fixable [this] shortly -- making -- it hits and succeeds in various examination.

[0004] The approach of making fixable and offset nature be [nature / it] compatible and improvement-ize in the binder resin for toners by the grinding method which are current and most general process by making a low molecular weight constituent and the amount component of macromolecules intermingled, respectively is common knowledge.

[0005] The example (JP,61-163347,A) which mixed and used a part of resin which was made to gel and carries out macromolecule quantification beforehand as an amount component of macromolecules is seen.

[0006] Moreover, if it is in a polymerization method, multilayer structure is constituted, the glass transition temperature (Tg) of the interior and the exterior is changed, or there are many methods of giving a difference on the thermofusion viscosity property of the interior and the exterior, and attaining fixable improvement-ization by the approach (JP,2-6964,A) of making it bridge formation-ize etc., beforehand, only only within the outer layer section, and they are proposed.

[0007] However, if it is in the former, since the point that thermofusion kneading in the case of toner manufacture and consumption of the energy which grinding requires are great, and still more mechanical grinding are performed, troubles, such as a point that diameter[of a granule]-izing of a toner is difficult, are mentioned.

[0008] Moreover, if it is in the latter, in case a polymerization is carried out and a particle is formed, many troubles, such as a point that processes -- decentralization of coloring agents and additives makes a bridge construct after the point of being difficult, the point that suspension stabilizers must be used, and particle formation etc. -- are complicated, are mentioned.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] diameter[of a granule]-izing which mentioned this invention above -- easy -- it can plan -- in addition -- and the toner which discovers fixable [outstanding], and its process are proposed.

[0010]

[A means to solve invention] In order to attain the technical problem indicated above in this invention, the toner excellent in the manufacture approach of the toner which used this for the **** microcapsule manufacturing method paying attention to phase inversion emulsification, and fixable [which were acquired by that cause] is

proposed.

[0011] That is, the toner characterized by this invention coming to contain resin (A) with a cross-linking part, and a cross linking agent (B) and a coloring agent (C) as an indispensable component and its manufacture approach are offered, and the toner concerned is characterized by resin constructing a bridge at the time of the heat fixation in the process of electrostatic printing.

[0012] This invention in a solvent the resin (A) and the cross linking agent (B) which have 1 and a cross-linking part, a coloring agent (C), and an additive mixing (pigment-content powder) The first process out of which it cheats, It consists of the second process which phase inversion emulsification of 2 and said mixture is carried out underwater, and generates a particle, the third process which processes 3 and the obtained particle by the acid or the base, and 4 and the fourth process which dissociates, dries out of a water medium and subsequently obtains toner powder. At the 3rd process in this invention, by processing in an acid or a base, separation of the toner particle from a water medium becomes easy, and it can go on now much more smoothly to the process which follows.

[0013] I think that the toner concerned shows the following behavior at the time of heat fixation. Although a toner has a fluidity by Tg of the proper of resin (A) first and being deformed at the time of heating, it is strongly established in space, without crosslinking reaction's advancing promptly in a surface layer, and moderate viscosity's arising, and adhering to a hot calender roll after that. Then, without the surface viscosity of this resin increasing and internal resin non-constructed a bridge flowing out, when crosslinking reaction advances from a toner front face even if it uses the low resin (A) of Tg so it may make low-temperature fixable one improvement-ize, even if it is at the time of an elevated temperature, an offset phenomenon can be controlled. Moreover, after fixation, since it is hyperviscous resin dramatically according to bridge formation, the improvement of adhering to other papers at the time of pile preservation, or not becoming dirty is also attained.

[0014] In here, the above-mentioned resin (A) used for this invention is explained first. As long as it is thermoplasticity, any are sufficient as the resin (A) used in this invention, and when a typical thing is illustrated, it is concomitant use of acrylic resin or acrylic resin, and polyester resin, or these two sorts of denaturation objects.

[0015] Generally, by using an emulsifier, the phase inversion emulsification of resin (A) is attained, and it can obtain the toner concerned in the manufacturing method of ****. However, when an emulsifier is used in a production process, the emulsifier which remained on the toner front face has an adverse effect on the stability of electrification. For this reason, after corning, a toner is repeated and washed and the process which removes an emulsifier becomes indispensable.

[0016] On the other hand, the toner concerned can be obtained, without using an emulsifier entirely, when using the self-water-dispersion resin which has the hydrophilic group neutralized in resin as resin (A). Since the washing process of a toner can be skipped and compaction can be aimed at for a production process, the manufacture approach of a much more efficient toner can be offered by using self-water-dispersion resin as (A) in this invention.

[0017] The above-mentioned self-water-dispersion resin means the resin which can form a safe water dispersing element under an operation of a water medium according to an operation of the hydrophilic group which it has in intramolecular, without using an emulsifier.

[0018] As the hydrophilic group, if it is anion mold self-moisture powder resin, the so-called acid radicals, such as a carboxyl group or a sulfonic group, will be mentioned, for example.

[0019] Moreover, in the case of cation mold self-water-dispersion resin, the so-called bases, such as the 3rd class amino group, are mentioned, but when these hydrophilic groups are anion molds, on the other hand, it is neutralized by the base, and in the case of a cation mold, it is neutralized by the acid, and salt structure was formed in each and it has contributed to stable distribution in a water medium.

[0020] After adding an acid or a base to the formal organic continuous phase (O phase) which dissolved the self-dispersibility resin concerned in the organic solvent and making it neutralize, that is, by making a water medium (W phase) throw in Without using the so-called emulsification adjuvants, such as suspension stabilizers, by performing conversion (the so-called phase inversion emulsification) of resin in an O/W mold from a W/O mold, it is discontinuous-phase-ized and distributed stabilization of the resin concerned is carried out into a water medium at the shape of a particle. The resin which has such a property is the so-called self-water-dispersion resin, and is obvious to this contractor.

[0021] As self-water-dispersion resin mentioned above, you may be which thing of an anion mold or a cation mold. if the amount of said hydrophilic group in the self-dispersibility resin concerned carried out is an acid radical -- usually -- 20-500mg equivalent / 100g of resin solid content -- within the limits -- desirable -- 50-250mg equivalent / 100g of resin solid content -- within the limits -- moreover -- if it is the 3rd class amino group -- 20-400mg equivalent / 100g of resin solid content -- within the limits -- desirable -- 50-250mg equivalent / 100g of resin solid content -- within the limits is suitable.

[0022] Moreover, as an amount of the hydrophilic group neutralized with the base or the acid among the hydrophilic groups in resin, within the limits which becomes 10-200mg equivalent / 100g of resin solid content is suitable preferably within the limits which becomes 4-300mg equivalent / 100g of resin solid content.

[0023] as the number average molecular weight of resin (A) -- 3,000-100,000 -- within the limits -- desirable -- 5,000-50,000 -- within the limits is suitable.

[0024] Furthermore, within the limits which the 50-80 degrees C of the range of 30-90 degrees C become desirable is suitable for the glass transition point of resin (A). Resin (A) has one or more sorts of functional groups chosen from the group which consists of a hydroxyl group, a carboxyl group, and a glycidyl group. As a content of these functional groups, within the limits which becomes 20-250mg equivalent / 100g of resin solid content is suitable preferably within the limits which becomes 10-300mg equivalent / 100g of resin solid content.

[0025] Any of block isocyanate, melamine resin, and an epoxy resin are sufficient as the above mentioned cross linking agent (B). The combination of resin (A) and a cross linking agent (B) is decided by the functional group which resin (A) has. That is, it is good to combine an epoxy resin or melamine resin as a cross linking agent (B), respectively, when the cross-linking part of (A) is a carboxyl group, and when the cross-linking part of (A) is a hydroxyl group, as a cross linking agent (B), it is good to combine a block isocyanate compound or melamine resin.

[0026] (B) B [(A) and] Moreover, when both a carboxyl group and a glycidyl group exist in self-water-dispersion resin, a carboxyl group and a glycidyl group are between the molecules among a molecule, with carry out crosslinking reaction, and discover the same no and effectiveness beyond it as the case where both the becoming components are mixed to each.

[0027] Within the limits which within the limits turns into five to 20% of the weight preferably one to 30% of the weight to resin solid content is suitable for the addition of a cross linking agent (B).

[0028] In the toner concerned, the same effectiveness is discovered by the cross-linking part which remains at the time of fixation also about that to which it is in a toner particle, with the part and the reaction advanced beforehand.

[0029] As a catalyst of a bridge formation-ized reaction, the thing of the arbitration used can usually be used.

[0030] As the above mentioned coloring agent (C) used for this invention, there is never no special limit until now that what is necessary is just various kinds of the so-called colors or pigments of the well-known common use used as a charge of toner lumber etc.

[0031] As other constituents (additive component) which can be used in this invention, various kinds of assistants, such as electrification control agents and ** form agents, are mentioned, and it can be used according to the purpose of use and service condition, choosing suitably.

[0032]

[Example] Next, this invention is made to explain much more concretely by the example of reference, the example, and the example of a comparison. Unless the section and % have a notice especially in below, they shall be weight criteria altogether.

[0033] Example of reference 1 (example of manufacture of anion mold self-water-dispersion resin)

The mixture of the rate shown below was dropped at the methyl ethyl ketone of the 400 sections for 2 hours. It carried out under the reaction temperature of 80 degrees C, and nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0034]

A methacrylic acid The 90 sections 2-ethylhexyl acrylate The 66 sections Methyl methacrylate The 90 sections Styrene The 354 sections "Par butyl O" [the peroxide catalyzer of by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. 6 section]

[0035] After ending dropping of the above-mentioned mixture, it added 0.5 sections "par butyl O" at a time to reaction mixture, and the reaction between 20 hours was made to continue 1 hour and 2 hours after, respectively. The self-water-dispersion resin with which conversion becomes 98% after a reaction was obtained.

[0036] Example of reference 2 (same as the above)

You made it the mixture of a rate as shown below, dropped at the methyl ethyl ketone of the 200 sections for 2 hours. Reaction temperature was made into 80 degrees C, and it carried out under nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0037]

Methacrylic acid The 45 sections 2-ethylhexyl acrylate The 46.5 sections Methacrylic-acid hydroxypropyl The 43.5 sections Styrene The 165 sections "Par butyl O" The three sections [0038] It added 0.5 "the sections of par butyl O" at a time to reaction mixture, and the reaction was made to continue for 20 hours, respectively a dropping termination hour [1 hour] after the above-mentioned mixture and 2 hours after. The self-water-dispersion resin with which conversion becomes 99% after a reaction was obtained.

[0039] Example As opposed to the 700 sections of the anion mold self-water-dispersion resin with which nonvolatile matter concentration was adjusted to 40% obtained in the example 1 of 1 reference The 30.5 sections of the carbon black by "elf tex (ELFTEX) 8" United States country Cabot Corp., the 6.2 sections of "BONTORON S-34 [the electrification control agent made from ORIENT Chemistry]" -- in addition -- "-- you made it mix for 1 hour by Eiger motor mill M-250" [the Eiger Japan product] Hereafter, this is written as Mixture A.

[0040] Subsequently, adding the five sections of "super BEKKAMIN L-27-75-B [the butylated melamine resin by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.]", the 1.7 sections of triethylamine, and the 7.5 sections of isopropyl alcohol, and stirring in 350rpm to the 100 sections of this mixture A, using a three one motor, water was slowly dropped at this and phase inversion emulsification is carried out.

[0041] After vacuum distillation removed an organic solvent, 0.01-N hydrochloric-acid water solution neutralized, and the particle was made to separate from a water medium. The toner powder made into the object was obtained by making this freeze-dry.

[0042] Although the mean particle diameter of the toner obtained here was 9.3 microns (micrometer), the coal tar Marti sizer 2 was used for measurement of the particle diameter of this toner.

[0043] example the 100 sections of Mixture A obtained in two examples 1 -- receiving -- the 14 sections of "Epilcon 1050 [the epoxy resin by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.]", the 2.45 sections of triethylamine, the 0.2 sections of triphenylphosphine, and the 10.45 sections of an acetone -- adding -- a three one motor -- using -- 350rpm -- conditions -- with, stirring, water was slowly dropped at this and phase inversion emulsification is carried out.

[0044] After vacuum distillation removed an organic solvent, 0.01-N hydrochloric-acid water solution neutralized, and the particle was made to separate from a water medium. The toner powder made into the object was obtained by making this freeze-dry.

[0045] The mean particle diameter of the toner obtained here was 6.8 micrometers.

[0046] example the 640 sections of the anion mold self-water-dispersion resin with which it was obtained in the example 2 of 3 reference, and nonvolatile matter concentration was adjusted to 40% -- receiving -- the 28 sections of "the elf tex (ELFTEX) 8" -- "-- the 5.7 sections of BONTORON S-34" -- adding -- "-- you made it mix for 1 hour by Eiger motor mill M-250" Hereafter, this is written as Mixture B.

[0047] the 100 sections of this mixture B -- receiving -- "-- the seven sections of bar knock D-500" [the block isocyanate compound by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.], the 1.88 sections of triethylamine, and the 7.5 sections of isopropyl alcohol -- adding -- further -- the amount of catalysts of tin octanoate -- in addition, a three one motor -- using -- 350rpm -- conditions -- with, stirring, water was slowly dropped at this and phase inversion emulsification is carried out.

[0048] After vacuum distillation removed an organic solvent, 0.01-N hydrochloric-acid water solution neutralized, and the particle was made to separate from a water medium. The toner powder made into the object was obtained by making this freeze-dry.

[0049] The mean particle diameter of the toner obtained here was 9.9 micrometers.

[0050] example of a comparison the 100 sections of the mixture A obtained in the example 1 of 1 reference -- receiving -- the 2.45 sections of triethylamine -- adding -- a three one motor -- using -- 350rpm -- conditions -- with, stirring, water was slowly dropped at this and phase inversion emulsification is carried out.

[0051] After vacuum distillation removed an organic solvent, 0.01-N hydrochloric-acid water solution

neutralized, and the particle was made to separate from a water medium. The toner powder for contrast was obtained by making this freeze-dry.

[0052] The mean particle diameter of the toner obtained here was 9.6 micrometers.

[0053] <<fixation trial>> In here, assessment of fixable [about each toner particle obtained in the above each example and example of a comparison] and offset nature was performed. Those results are summarized and are shown in the 1st table.

[0054] This fixable judgment puts a cellophane tape on a fixation image, and is 100 g/cm² to this. After applying a load, it lengthened slowly, and removed and that image concentration (it is hereafter written as ID.) was measured.

[0055] In addition, it was made for the ratio of ID before and after the judgment of fixation temperature carries out a cellophane tape friction test to become 95% or more.

[0056] the temperature (that is, temperature at the time of a toner adhering on a fixation roll and carrying out a re-arrangement to the following covering sheet) to which the offset phenomenon generated assessment of offset nature using the Toshiba external fixation machine -- with, it evaluated.

[0057]

[A table 1]

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
最低定着温度 (℃)	130	130	130	130
定着強度 (%)	97.0	95.9	97.8	97.1
オフセット 発生温度 (℃)	230	220	220	180

[0058] As mentioned above, without reducing offset nature, if it is in the toner of this invention, it is checked that fixable [good] is acquired and it can be judged that the toner of this invention gives a reproducible image even in the place which copied the chart for a test, and is what can be equal to practical use enough.

[0059]

[Effect of the Invention] The toner particle of this invention or the toner particle obtained by the approach of this invention is characterized by consisting of containing the resin which has a cross-linking part, a cross linking agent, and a coloring agent as an indispensable component, and a bridge formation-ized reaction occurring with heat at the time of fixation.

[0060] The toner concerned can be divided and can make low-temperature fixable one and offset nature satisfy simultaneously. Moreover, without using suspension stabilizers, it is a simple process, with is efficient, and a toner particle can be obtained [which does not look at a similar case at all to the former].

[0061] Furthermore, the toner of this invention does not have the effect on [from the place that the front face of this toner particle is what is thoroughly covered with resin] the surface charge by the coloring agent, and are the application to a color toner, and the thing which can succeed also in the response to a liquid toner very easily further in the future.

[Translation done.]

(C) WPI / DERWENT

AN - 1994-335861 [42]

AP - JP19930047961 19930309

CPY - DNIN

DC - A89 G08 P84 S06

FS - CPI;GMPI;EPI

IC - G03G9/087

MC - A08-C01 A08-D01 A12-L05C2 G06-G05

- S06-A04C1

PA - (DNIN) DAINIPPON INK & CHEM INC

PN - JP6258869 A 19940916 DW199442 G03G9/087 006pp

PR - JP19930047961 19930309

XA - C1994-152718

XIC - G03G-009/087

XP - N1994-263740

AB - J06258869 The toner contains a resin having crosslinking positions, a crosslinking agent and a dye.

- ADVANTAGE - Crosslinking reaction occurs during thermal fixing. The toner has good offset characteristics and lower temp. fixing characteristics.(Dwg.0/0)

IW - TONER ELECTROPHOTOGRAPHIC LOW TEMPERATURE FIX CHARACTERISTIC
CROSSLINK

AGENT RESIN DIE

IKW - TONER ELECTROPHOTOGRAPHIC LOW TEMPERATURE FIX CHARACTERISTIC
CROSSLINK

AGENT RESIN DIE

NC - 001

OPD - 1993-03-09

ORD - 1994-09-16

PAW - (DNIN) DAINIPPON INK & CHEM INC

TI - Toner for electrophotography with low temp. fixing characteristics -
having crosslinking agent, resin and die

A01 - [001] 017 ; P0000 ; M9999 M2073 ;

- [002] 017 ; ND01 ; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606 ; B9999 B5629 B5572 ;

- [003] 017 ; A999 A157-R ;

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-258869

(43)公開日 平成6年(1994)9月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G 9/ 08	3 2 5 3 3 1 3 3 3 3 8 4
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 6 頁)				

(21)出願番号 特願平5-47961

(22)出願日 平成5年(1993)3月9日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 桜井 宏子

千葉県千葉市稲毛区小仲台6-3-17-
203

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 架橋性部位を有する樹脂と、架橋剤と、着色剤とを必須の成分として含んで成り、熱定着時において、架橋化反応することを特徴とするトナーの発明と、上記した基本三成分からなる、油状の液状混合物を、転相乳化して水媒体中に粒子を生成せしめ、次いで、この粒子を水媒体中から分離し、乾燥せしめることから成る、トナーの製造方法の発明とである。

【効果】 本発明のトナーは、熱定着時に架橋反応が起こるものであって、オフセット性を低下させることなく、優れた定着性（低温定着性）を発現するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋性部位を持つ樹脂（Ａ）と、その架橋剤（Ｂ）と、着色剤（Ｃ）とを、必須成分として含有することを特徴とする、トナー。

【請求項2】 前記した樹脂（Ａ）が自己水分散性樹脂である、請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 前記した樹脂（Ａ）が、中和された酸基または第3級アミノ基を、樹脂固形分100g当たり4～300mg当量なる割合で以て有しているものである、請求項1に記載のトナー。

【請求項4】 前記した樹脂（Ａ）が、前記架橋性部位として、カルボキシル基を有するものであって、しかも、前記した架橋剤（Ｂ）が、エポキシ樹脂またはメラミン樹脂である、請求項1、2または3に記載のトナー。

【請求項5】 前記した樹脂（Ａ）が、前記架橋性部位として、カルボキシル基および水酸基を併せ有するか、あるいは第3級アミノ基および水酸基を併せ有するものであって、しかも、前記した架橋剤（Ｂ）が、ブロック

イソシアネートまたはメラミン樹脂である、請求項1、2または3に記載のトナー。

【請求項6】 前記した樹脂（Ａ）が、ビニル系樹脂またはポリエステル系樹脂である、請求項3、4または5に記載のトナー。

【請求項7】 前記した架橋剤（Ｂ）の含有量が、前記した樹脂（Ａ）の固形分に対して、5～20重量%である、請求項6に記載のトナー。

【請求項8】 架橋性部位を持つ樹脂（Ａ）と、その架橋剤（Ｂ）と、着色剤（Ｃ）とを、必須成分として含有してなる、油状の液状混合物を、まず、転相乳化して水媒体中に粒子を生成せしめ、次いで、かくして得られる粒子を、水媒体中から分離し、乾燥せしめることを特徴とする、トナーの製造方法。

【請求項9】 架橋性部位を持つ樹脂（Ａ）と、その架橋剤（Ｂ）と、着色剤（Ｃ）とを、必須成分として含有してなる、油状の液状混合物を、まず、転相乳化して水媒体中に粒子を生成せしめ、次いで、かくして得られる粒子を、酸または塩基にて中和処理せしめ、しかるのち、水媒体中から分離し、乾燥せしめることを特徴とする、トナーの製造方法。

【請求項10】 前記した樹脂（Ａ）が自己水分散性樹脂である、請求項8または9に記載の製造方法。

【請求項11】 前記した樹脂（Ａ）が、中和された酸基または第3級アミノ基を樹脂固形分100g当たり4～300mg当量なる割合で以て有しているものである、請求項8または9に記載の製造方法。

【請求項12】 前記した樹脂（Ａ）が、前記架橋性部位として、カルボキシル基のみを有するものであって、しかも、前記した架橋剤（Ｂ）が、エポキシ樹脂またはメラミン樹脂である、請求項8、9、10または11に

記載の製造方法。

【請求項13】 前記した樹脂（Ａ）が、前記架橋性部位として、カルボキシル基および水酸基を併せ有するか、あるいは第3級アミノ基および水酸基を併せ有するものであって、しかも、前記した架橋剤（Ｂ）が、ブロックイソシアネートまたはメラミン樹脂である、請求項8、9、10または11に記載の製造方法。

【請求項14】 前記した樹脂（Ａ）が、ビニル系樹脂またはポリエステル系樹脂である、請求項11、12または13に記載の製造方法。

【請求項15】 前記した架橋剤（Ｂ）の含有量が、前記した樹脂（Ａ）の固形分に対して、5～20重量%である、請求項14に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規にして有用なるトナー、ならびに当該トナーの新規にして有用なる製造方法に関する。さらに詳細には、本発明は、架橋性部位を有する樹脂と、その架橋剤と、着色剤とを含有する、とりわけ、静電潜像を現像するために使用するトナーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】静電印刷用トナーにとって、必要とされる特性の一つとして、定着性が挙げられる。静電印刷システムにおける画像の定着方式としては、多くの場合、熱定着方式を用いている処から、近年では、定着温度をより低くすることによって、コピー・システムの低エネルギー化を図ろうとする動きがある。

【0003】しかし、単に、トナー用バインダー樹脂の熱熔融粘度を下げるというだけでは、今度は、オフセット現象が起きてしまうという問題が起り、この定着性を向上せしめるに当たり、多様な検討が為されている。

【0004】現在、最も一般的な製法である粉碎法では、トナー用バインダー樹脂中に、それぞれ、低分子量成分と高分子量成分とを混在させることにより、定着性ならびにオフセット性を両立して向上せしめるという方法は、周知である。

【0005】高分子量成分として、予め、ゲル化させ高分子量化せしめた樹脂を、一部、混合して用いた例（特開昭61-163347号公報）が見られる。

【0006】また、重合法にあっては、多層構造を構成し、内部と外部とのガラス転移温度（ T_g ）を変えとか、外層部のみに限って、予め、架橋化せしめるなどの方法（特開平2-6964号公報）により、内部と外部との熱熔融粘度特性上に違いを持たせ、定着性の向上を図るという方法が、多く、提案されている。

【0007】しかし、前者にあっては、トナー製造の際における熱熔融混練、粉碎の要するエネルギーの消費が多大であるという点、さらに、機械的な粉碎を行うこ

10

20

30

40

50

とから、トナーの小粒径化が困難であるという点などの問題点が挙げられる。

【0008】また、後者にとっては、重合して粒子を形成する際に、着色剤類や添加剤類などの分散化が困難であるという点、懸濁安定剤類を用いなければならないという点、また粒子形成の後架橋せしめるなど工程が煩雑である点など、多くの問題点が挙げられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述した小粒径化が容易に図れ、なおかつ、優れた定着性を発現するトナー及びその製法を提案するものである。

【0010】

【発明が解決するための手段】本発明においては上記に記載した課題を達成するために、転相乳化を用いたマイクロカプセル製造法に着目し、これを利用したトナーの製造方法およびそれにより得られた定着性に優れたトナーを提案するものである。

【0011】すなわち、本発明は、架橋性部位を持つ樹脂(A)と架橋剤(B)、着色剤(C)を必須の成分として含有してなることを特徴とするトナーおよびその製造方法を提供するものであり、当該トナーは静電印刷の工程における熱定着時に樹脂が架橋することを特徴とするものである。

【0012】本発明は、1、架橋性部位を有する樹脂(A)、架橋剤(B)、着色剤(C)および添加剤を溶剤中に混合(顔料分散)せしめる第一工程と、2、前記混合物を水中に転相乳化せしめ粒子を生成する第二工程と、3、得られた粒子を酸または塩基により処理する第三工程と、4、次いで、水媒体中から分離、乾燥しトナー粉末を得る第四工程とからなる。本発明における第3工程では、酸または塩基にて処理することにより水媒体からのトナー粒子の分離が容易になり、後続する工程へ層スムーズに進行できるようになる。

【0013】当該トナーは、熱定着時に以下のような挙動を示すものとする。加熱時においてトナーはまず樹脂(A)の固有のTgにより流動性をもち、変形するが、その後、表面層にて架橋反応が速やかに進行し、適度な粘度が生じ熱ロールに付着することなく紙面に強く定着される。そこで低温定着性を向上化せしめるべく、Tgの低い樹脂(A)を用いても、トナー表面より架橋反応が進行することにより、該樹脂の表面粘度が高まり、内部の未架橋樹脂が流れ出すことなく、高温時であってもオフセット現象を抑制することができる。また、定着後は架橋により非常に高粘度の樹脂になっていることから、積み重ね保存時に他の紙に粘着したり汚れたりすることがないなどの改善も達成される。

【0014】ここにおいてまず、本発明に用いられる上記した樹脂(A)を説明する。本発明にて用いられる樹脂(A)は、熱可塑性であればいずれでもよく、代表的なものを例示すると、アクリル樹脂あるいはアクリル樹

脂およびポリエステル樹脂の併用またはこれら二種の変性物である。

【0015】一般的に、樹脂(A)は乳化剤を用いることにより転相乳化が可能となり、本報の製造法にて当該トナーを得ることができる。しかし、製造工程にて乳化剤を使用した場合、トナー表面に残留した乳化剤は帯電の安定性に悪影響を及ぼす。このために、造粒したのち、トナーを繰り返し洗浄し、乳化剤を除去する工程が不可欠となる。

【0016】これに対し、樹脂中に中和された親水基を有する自己水分散性樹脂を樹脂(A)として用いる場合には、乳化剤を一切使用することなく当該トナーを得ることができる。トナーの洗浄工程を省くことができ、製造工程を短縮を図ることができることから、本発明において(A)として自己水分散性樹脂を用いることにより、一層、効率的なトナーの製造方法を提供することができる。

【0017】上記した自己水分散性樹脂とは、分子内に有する親水基の作用によって、水媒体の作用下で、乳化剤を用いることなく、安泰なる水分散体を形成できる樹脂を言う。

【0018】その親水基としては、たとえば、アニオン型自己水分散樹脂であれば、カルボキシル基またはスルホン酸基などの、いわゆる酸基が挙げられる。

【0019】また、カチオン型自己水分散性樹脂の場合には、第3級アミノ基などの、いわゆる塩基が挙げられるが、これらの親水基がアニオン型の場合は、塩基によって中和されて、一方、カチオン型の場合には、酸によって中和されて、それぞれに、塩構造を形成し、水媒体中での安定な分散に寄与している。

【0020】つまり、当該自己分散性樹脂を有機溶剤に溶解した形の有機連続相(O相)に、酸または塩基を加えて中和せしめたのち、水媒体(W相)を投入せしめることによって、懸濁安定剤類などの、いわゆる乳化補助剤類を使用することなく、W/O型よりO/W型への樹脂の変換(いわゆる転相乳化)が行われることによって不連続相化され、当該樹脂が水媒体中に粒子状に分散安定化される。こうした特性を有する樹脂が、いわゆる自己水分散性樹脂であり、当業者には自明のものである。

【0021】上述した自己水分散性樹脂としては、アニオン型またはカチオン型のいずれのものであってもよい。当該自己分散性樹脂中における前記した親水基の量は、酸基であれば、通常、20~500mg当量/樹脂固形分100gなる範囲内、好ましくは、50~250mg当量/樹脂固形分100gなる範囲内が、また、第3級アミノ基であれば、20~400mg当量/樹脂固形分100gなる範囲内、好ましくは、50~250mg当量/樹脂固形分100gなる範囲内が適切である。

【0022】また、樹脂中の親水基のうち、塩基または酸によって中和された親水基の量としては、4~300

10

20

30

40

50

mg当量/樹脂固形分100gなる範囲内、好ましくは、10~200mg当量/樹脂固形分100gなる範囲内が適切である。

【0023】樹脂(A)の数平均分子量としては、3,000~100,000なる範囲内が、好ましくは、5,000~50,000なる範囲内が適切である。

【0024】さらに、樹脂(A)のガラス転移点は30~90℃なる範囲が、好ましくは、50~80℃なる範囲内が適切である。樹脂(A)は、水酸基、カルボキシル基、グリシジル基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を有するものである。これらの官能基の含有量としては、10~300mg当量/樹脂固形分100gなる範囲内、好ましくは、20~250mg当量/樹脂固形分100gなる範囲内が適切である。

【0025】前記した架橋剤(B)は、ブロックイソシアネート、メラミン樹脂、エポキシ樹脂のいずれでもよい。樹脂(A)と架橋剤(B)との組み合わせは、樹脂(A)の有する官能基によって決まるものである。すなわち、(A)の架橋性部位がカルボキシル基である場合には、架橋剤(B)としては、それぞれ、エポキシ樹脂またはメラミン樹脂を組み合わせるのがよいし、また、(A)の架橋性部位が水酸基である場合には、架橋剤(B)としては、ブロックイソシアネート化合物またはメラミン樹脂を組み合わせるのがよい。

【0026】また、自己水分散性樹脂中に、カルボキシル基とグリシジル基の両方が存在する場合には、カルボキシル基とグリシジル基が分子中ないしは分子間で以て架橋反応し、(A)および(B)なる両成分を、それぞれに混合した場合と同様の、否、それ以上の効果を発現*

メタクリル酸	90部
アクリル酸2-エチルヘキシル	66部
メタクリル酸メチル	90部
スチレン	354部
「パーブチル O」[(株)日本油脂製の過酸化触媒]	6部

【0035】上記混合物の滴下を終了してから、それぞれ、1時間後および2時間後に、「パーブチル O」を0.5部ずつ反応液に添加し、20時間のあいだ反応を続行せしめた。反応後において、重合率が98%なる自己水分散性樹脂が得られた。

メタクリル酸	45部
アクリル酸2-エチルヘキシル	46.5部
メタクリル酸ヒドロキシプロピル	43.5部
スチレン	165部
「パーブチル O」	3部

【0038】上記混合物の滴下終了1時間後および2時間後に、それぞれ、「パーブチル O」を0.5部ずつ反応液に添加し、20時間に亘って反応を続行せしめた。反応後において、重合率が99%なる自己水分散性樹脂が得られた。

*するものである。

【0027】架橋剤(B)の添加量は樹脂固形分に対して、1~30重量%なる範囲内が、好ましくは、5~20重量%なる範囲内が適切である。

【0028】当該トナーにおいては、予め、トナー粒子内で以て、一部、反応が進行したものについても、定着時には、残存する架橋性部位により、同様の効果を発現するものである。

【0029】架橋化反応の触媒としては、通常、用いられる任意のものが使用できる。

【0030】本発明に用いられる、前記した着色剤(C)としては、これまでに、トナー用材料として用いられている、いわゆる公知慣用の、各種の染料類または顔料類などであればよく、決して、特別の制限はない。

【0031】本発明において使用し得る、他の構成成分(添加剤成分)としては、帯電制御剤類や離形剤類などの、各種の助剤類が挙げられ、その使用目的および使用条件に応じて、適宜、選択して使用することが出来る。

【0032】

【実施例】次に、本発明を参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明をすることにする。以下において、部および%は、特に断りの無い限りは、すべて重量基準であるものとする。

【0033】参考例 1 (アニオン型自己水分散性樹脂の製造例)

400部のメチルエチルケトンに以下に示す割合の混合物を2時間に亘って滴下した。反応温度80℃、窒素雰囲気下で行った。

【0034】

※【0036】参考例 2 (同上)

200部のメチルエチルケトンに、次に示すような割合の混合物を、2時間に亘って滴下せしめた。反応温度を80℃にして、窒素雰囲気下で行った。

※40 【0037】

【0039】実施例 1

参考例1において得られた、不揮発分濃度が40%に調整されたアニオン型自己水分散性樹脂の700部に対して、「エルフテックス(ELFTEX) 8」アメリカ

50 国キャボット社製のカーボン・ブラック)の30.5

部、「ポントロンS-34」[オリエント化学(株)製の帯電制御剤]の6.2部を加えて、「アイガー・モーターミル M-250」[アイガー・ジャパン(株)製品]によって、1時間のあいだ混合せしめた。以下、これを混合物Aと略記する。

【0040】次いで、この混合物Aの100部に対して、「スーパーベッカミン L-27-75-B」[大日本インキ化学工業(株)製のブチル化メラミン樹脂]の5部、トリエチルアミンの1.7部およびイソプロピルアルコールの7.5部を加え、スリーワン・モーターを用いて、350rpmにて攪拌しながら、これに、ゆっくりと水を滴下し、転相乳化せしめた。

【0041】減圧蒸留によって有機溶剤を除去したのち、0.01N塩酸水溶液によって中和し、粒子を水媒体より分離せしめた。これを凍結乾燥せしめることにより、目的とするトナー粉を得た。

【0042】此处に得られたトナーの平均粒径は9.3ミクロン(μm)であったが、かかるトナーの粒子径の測定には、コールター・マルチサイザー2を用いた。

【0043】実施例 2

実施例1において得られた、混合物Aの100部に対して、「エピクロン 1050」[大日本インキ化学工業(株)製のエポキシ樹脂]の14部、トリエチルアミンの2.45部、トリフェニルフォスフィンの0.2部およびアセトンの10.45部を加え、スリーワン・モーターを用いて、350rpmなる条件で攪拌しながら、これに、ゆっくりと水を滴下し、転相乳化せしめた。

【0044】減圧蒸留によって有機溶剤を除去したのち、0.01N塩酸水溶液によって中和し、粒子を水媒体より分離せしめた。これを凍結乾燥せしめることにより、目的とするトナー粉を得た。

【0045】此处に得られたトナーの平均粒径は6.8 μm であった。

【0046】実施例 3

参考例2において得られ、かつ、不揮発分濃度が40%に調整された、アニオン型自己水分散性樹脂の640部に対して、「エルフテックス(ELFTEX)8」の28部と、「ポントロン S-34」の5.7部とを加え、「アイガー・モーターミル M-250」によって、1時間のあいだ混合せしめた。以下、これを混合物Bと略記する。

【0047】この混合物Bの100部に対して、「パー

ノック D-500」[大日本インキ化学工業(株)製のブロックイソシアネート化合物]の7部、トリエチルアミンの1.88部およびイソプロピルアルコールの7.5部を加え、さらに、オクタン酸錫の触媒量をも加えて、スリーワン・モーターを用いて、350rpmなる条件で攪拌しながら、これに、ゆっくりと水を滴下し、転相乳化せしめた。

【0048】減圧蒸留によって有機溶剤を除去したのち、0.01N塩酸水溶液によって中和し、粒子を水媒体より分離せしめた。これを凍結乾燥せしめることにより、目的とするトナー粉を得た。

【0049】此处に得られたトナーの平均粒径は9.9 μm であった。

【0050】比較例 1

参考例1において得られた混合物Aの100部に対して、トリエチルアミンの2.45部を加え、スリーワン・モーターを用いて、350rpmなる条件で攪拌しながら、これに、ゆっくりと、水を滴下し、転相乳化せしめた。

【0051】減圧蒸留によって有機溶剤を除去したのち、0.01N塩酸水溶液によって中和し、粒子を水媒体より分離せしめた。これを凍結乾燥せしめることにより、対照用のトナー粉を得た。

【0052】此处に得られたトナーの平均粒径は9.6 μm であった。

【0053】《定着試験》ここにおいて、以上の各実施例および比較例で得られた、それぞれのトナー粒子についての、定着性ならびにオフセット性の評価を行った。それらの結果は、まとめて、第1表に示す。

【0054】この定着性の判定は、定着画像にセロファン・テープを載せ、これに、100g/cm²なる荷重をかけたのち、ゆっくりと引き剥し、その画像濃度(以下、IDと略記する。)を測定した。

【0055】なお、定着温度の判定は、セロファン・テープ剥離試験をする前後のIDの比が95%以上となるようにした。

【0056】オフセット性の評価は、東芝外部定着機を用いて、オフセット現象が発生した温度(つまり、定着ロール上にトナーが付着し、次の被着シートに再転位する際の温度)を以て評価した。

【0057】

【表1】

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
最低定着温度 (℃)	130	130	130	130
定着強度 (%)	97.0	95.9	97.8	97.1
オフセット 発生温度 (℃)	230	220	220	180

【0058】以上のように、本発明のトナーにあっては、オフセット性を低下させることなく、良好なる定着性が得られることが確認されるし、また、本発明のトナーは、テスト用チャートの複写を行った処でも、再現性のある画像を与えるものであって、充分、実用に耐え得るものである、と判断することが出来る。

【0059】

【発明の効果】本発明のトナー粒子、ないしは本発明の方法によって得られるトナー粒子は、架橋性部位を有する樹脂と、架橋剤と、着色剤とを、必須の成分として含有することから成るものであって、定着時において、熱により架橋化反応が起こることを特徴とするものである。

【0060】当該トナーは、とりわけ、低温定着性とオフセット性とを、同時に満足せしめることが出来る。また、懸濁安定剤類などをを用いることなく、従来には、全く、類例を見ないような、簡便なるプロセスでいて、効率よく、トナー粒子を得ることが出来るというものである。

【0061】さらに、本発明のトナーは、該トナー粒子の表面が、樹脂により、完全に被覆されているものであるという処から、着色剤による表面電荷への影響もなく、将来的には、カラートナーへの応用、さらには、液体トナーへの対応も、極めて容易に為し得るものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.